

2 Bildung und Verflüchtigung fester Phasen im System Cu-Ga-Se

Grundlegende Phänomene der Phasenumwandlungen, die bei der Halogenunterstützten Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 auftreten, können durch Untersuchungen an vereinfachten Systemen und theoretische Betrachtungen verstanden werden. In diesem Kapitel wird die Bildung von CuGaSe_2 aus der Festphasenreaktion von Cu_2Se und Ga_2Se_3 kalorimetrisch untersucht und aus der Reaktionswärme die Standardenthalpie von CuGaSe_2 bestimmt (Kapitel 2.3). Darauf aufbauend wird die Auflösung der CuGaSe_2 -Phase durch die Gas-Fest-Reaktion mit Jodgas thermodynamisch betrachtet und der Verdampfung von CuGaSe_2 gegenübergestellt (Kapitel 2.4). Die theoretischen Ergebnisse werden durch massenspektroskopische Messungen verifiziert, mit denen die Gasprodukte der $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ -Reaktion charakterisiert werden konnten (Kapitel 2.5). Einleitend sind in diesem Kapitel die wichtigsten Eigenschaften von CuGaSe_2 zusammengestellt und werden die Methoden beschrieben, mit denen Cu_2Se und Ga_2Se_3 hergestellt wurden.

2.1 Eigenschaften und Phasengebiet des Chalkopyrits CuGaSe_2

Der Halbleiter CuGaSe_2 gehört zur Gruppe der ternären I-III-VI₂-Halbleiter, die in der Chalkopyritstruktur kristallisieren. Die Chalkopyritstruktur kann aus der Zinkblendestruktur der II-VI-Halbleiter abgeleitet werden: Wird in einer II-VI-Elementarzelle das II-Atom durch ein I-Atom ersetzt und in einer zweiten durch ein III-Atom, liefert die Stapelung dieser beiden kubischen Elementarzellen die Elementarzelle der Chalkopyritstruktur (Abbildung 1).

Im Gitter des CuGaSe_2 ist jedes Metallatom (I, III) tetraedisch von vier Selenatomen (IV) umgeben, jedes Selenatom von zwei Kupfer- und zwei Galliumatomen. Die Atome sind durch tetraedische sp^3 -Bindungen kovalent gebunden, wobei die Metall-Selen-Bindung einen ionischen Anteil besitzt und die Selenatome mit ihrer höheren Elektronegativität als Anionen und die Metallatome als Kationen be-

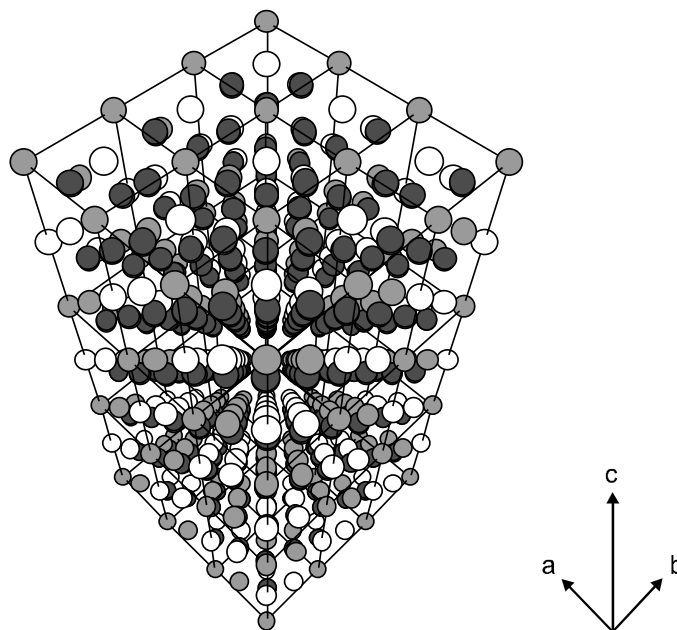


Abbildung 1: Kristallgitter von CuGaSe_2 in Richtung der (112)-Ebene (3×3×3 Einheitszellen; weiß: Cu, hellgrau: Ga, grau: Se).

zeichnet werden [17,18]. Da die Ga-Se-Bindungslänge größer ist als die Cu-Se-Bindungslänge, weicht das Chalkopyritgitter von der Zinkblendestruktur ab. Die Elementarzelle ist entlang der *c*-Achse gestaucht, und die Selenatome sind im Vergleich zur tetragonalen Koordination in Richtung der Galliumatome verschoben. Für das Verhältnis der Kantenlängen der CuGaSe_2 -Elementarzelle wurde der Wert $c/a = 1.96$ gemessen, für die Anionenverschiebung der Wert $u = 0.26$ [19].

Röntgendiffraktogramme polykristalliner CuGaSe_2 -Pulverproben und auf Glas abgeschiedener Dünnschichten werden unabhängig von der Präparationsmethode vom 112-Reflex bei $2\theta = 27.77^\circ$ dominiert [20-25]. Die (112)-Ebenen entsprechen den (111)-Ebenen der Zinkblendestruktur und sind im Chalkopyrit abwechselnd von den Selenatomen und den Metallatomen besetzt (Abbildung 1).

Der Existenzbereich der Chalkopyritphase im ternären Phasenraum Cu-Ga-Se erstreckt sich entlang des Cu_2Se - Ga_2Se_3 -Schnitts bis ins Ga_2Se_3 -reiche Gebiet, in dem der Cu-Gehalt der ternären Verbindung im Vergleich zur Idealkomposition reduziert ist. Das quasi-binäre Phasendiagramm wurde von Palatnik und Mikkelsen kalorimetrisch untersucht [26,27] (Abbildung 2). Für Temperaturen im Bereich von 20°C bis 1040°C existiert die Chalkopyritphase danach bei einem Cu/(Cu+Ga)-Anteil von etwa 45-50 %. Außerhalb des Phasengebiets schließen sich Mischbereiche an, in denen sowohl die Chalkopyrit- als auch die binären Phasen Cu_2Se beziehungsweise Ga_2Se_3 vorliegen. Die Toleranz der Chalkopyritverbindung CuGaSe_2 gegenüber kupferarmer Komposition ist im Rahmen der Genauigkeit von Röntgenbeugungsmessungen von diversen Autoren bestätigt worden [16,23,28].

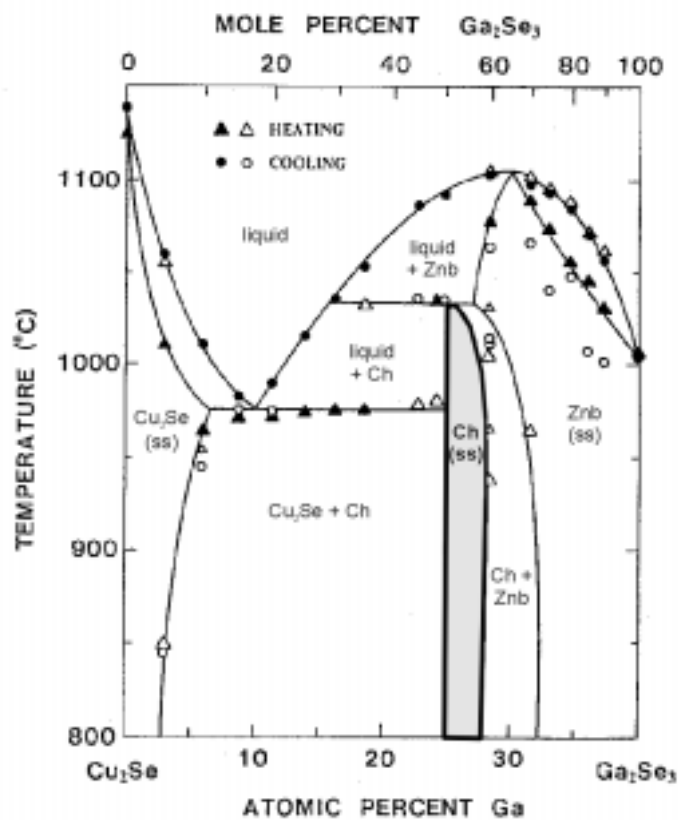


Abbildung 2: Quasi-binäres Phasendiagramm von CuGaSe_2 nach Mikkelsen [27] (Ch: Chalkopyrit, ZnB: Zinkblende).

Für die Temperatur von $T = 1040\text{ °C}$ gibt Mikkelsen einen Phasenübergangspunkt an, bei dem ein Mischphasengebiet mit flüssiger Komponente ansetzt. Das steht im Widerspruch zu den Untersuchungen anderer Autoren, die für den Temperaturbereich eine feste Phase angeben, in der die Ordnung des Kationenuntergitters aufgelöst ist und die Symmetrie des Materials allein durch die anionischen Selenatome gegeben sind [19,29]. Dadurch ist die tetragonale Verzerrung des Gitters aufgehoben, und die Chalkopyritstruktur wandelt sich in die kubisch-flächenzentrierte Sphaleritstruktur um. Neuere Untersuchungen dieses Phasengebiets sind von Fiechter und Mitarbeitern mit der Methode der Differentialthermoanalyse durchgeführt worden [30].

Entlang anderer quasi-binärer Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm (z.B. CuSe-GaSe) ist der Existenzbereich der Chalkopyritphase enger als entlang der $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ -Achse [27]. Das zeigt die enge Verwandtschaft von Cu_2Se und Ga_2Se_3 zur ternären Verbindung CuGaSe_2 , die als deren quasi-binäre Verbindung angesehen werden kann. In dieser Arbeit wird die Existenz einer exothermen Reaktion von Cu_2Se und Ga_2Se_3 zu CuGaSe_2 kalorimetrisch nachgewiesen (Abschnitt 2.3.2, Seite 17).

Die bei Halbleitern mit Zinkblendestruktur beobachtete dreifache Entartung des Valenzbands ist beim Chalkopyrit CuGaSe_2 aufgehoben [18]: Die durch die tetragonale Verzerrung des Kristallgitters und die Anionenauslenkung bedingte Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung führt zu drei direkten Übergängen am Γ -Punkt des $E(k)$ -Schemas bei 1.68 eV, 1.76 eV und 1.98 eV [17]. Die Lage der Übergänge kann durch isovalente Substitution der Elemente verschoben werden: Der Einbau von Indium anstelle des Gallium senkt die Bandlücke auf Werte zwischen 1.68 eV (CuGaSe_2) und 1.06 eV (CuInSe_2), der Ersatz von Selen durch Schwefelatome erhöht den Übergang auf bis zu 2.4 eV (CuGaS_2).

Die Einstellbarkeit der Bandlückenenergie über die Zusammensetzung des Materials ist ein Vorteil der Chalkopyrite bei der Herstellung von Solarzellen, da das Absorptionsverhalten der Verbindung dadurch dem Sonnenspektrum angepaßt werden kann. Für Dünnschichtsolarzellen qualifiziert die Chalkopyrite ihr hoher Absorptionskoeffizient, der im Fall des CuGaSe_2 im Bereich von $\alpha = 10^4\text{ cm}^{-1}$ liegt [31], so daß Schichtdicken im Bereich von 1 – 2 μm ausreichen, um 99 % des eingestrahlt Lichts zu absorbieren.

Die elektrischen Eigenschaften von CuGaSe_2 werden von Eigendefekten bestimmt, die insbesondere bei Abweichungen von der Idealkomposition in erheblicher Dichte auftreten. Defektchemisch wurde bestimmt, daß Gitterleerstellen und die Fehlbesetzungen zwischen den Metallatomen die niedrigsten Bildungsenthalpien besitzen [28,32]. Experimentell wurde bisher überwiegend p-leitendes CuGaSe_2 hergestellt [16,24,33], was häufig auf den akzeptorischen Charakter der Kupferleerstellen zurückgeführt wird. N-leitendes Material konnte durch Dotierung mit Zink oder Germanium präpariert werden [34-36]. Neuere theoretische Arbeiten betonen die Bedeutung von Defektpaaren, unter denen der $(2V_{\text{Cu}} + \text{Ga}_{\text{Cu}})$ -Komplex die niedrigste Bildungsenthalpie besitzt [37]. Diese Theorie liefert zudem einen Erklärungsansatz für die bei kupferarmer präparierten Material beobachtete Tendenz zur Selbstkompensation p- und n-artiger Defektzustände.

2.2 Bildung binärer Verbindungen

Die Verbindungen Cu_2Se und Ga_2Se_3 bilden die Endpunkte des quasi-binären Schnitts im Phasendreieck Cu-Ga-Se (Abbildung 2), auf dem auch der Chalkopyrit CuGaSe_2 liegt. Die binären Endglieder wurden bei kalorimetrischen Untersuchungen verwendet (Kapitel 2.3) und als Quellenmaterialien des HCVD-Prozesses eingesetzt (Kapitel 3). Daher wird in diesem Kapitel die Bildung der Verbindungen aus den Elementen untersucht und Synthesemethoden vorgestellt, mit denen polykristallines Material in hoher Phasenreinheit hergestellt werden kann.

Ausgangspunkt der Synthesen von Cu_2Se und Ga_2Se_3 bildeten die Elemente in einer Reinheit von 99.999 %, die stöchiometrisch eingewogen und in Boote aus glasartigem Kohlenstoff (Sigradur[®]) gefüllt wurden. Die Boote wurden in Quarzglasampullen (\varnothing 28 mm) gesetzt, die auf einen Druck von 10^{-7} mbar evakuiert, durch das Einschmelzen eines Quarzzyinders verschlossen und in Kristallzuchtungsöfen prozessiert wurden. Nach dem Abkühlen wurden die Ampullen geöffnet und die Boote mit den polykristallinen Syntheseprodukten entnommen. Wegen der geringen Benetzung des Glaskohlenstoffs konnte das Material gut von den Booten abgelöst werden. Die Röntgenstrukturanalysen (XRD) wurden an gemörserten Materialproben durchgeführt.

2.2.1 Synthese von Cu_2Se

Der binäre Halbleiter Cu_2Se besitzt einen Schmelzpunkt von 1130 °C, und sein Existenzbereich erstreckt sich im Cu-Se-Phasendiagramm von der Idealzusammensetzung bis ins kupferarme Gebiet mit der Grenzzusammensetzung $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ [38]. Auf der kupferreichen Seite schließt sich ein Mischbereich an, in dem die Phasen Cu und Cu_2Se vorliegen. Im Phasendiagramm wird unterschieden zwischen der monoklinen Phase α und der kubisch-flächenzentrierten Hochtemperaturphase β (Berzelianit), die das System bei Temperaturen oberhalb von 123 °C einnimmt.

Die Materialboote wurden für die Synthese in der Mitte von 15 cm langen Ampullen plaziert und während der Synthese auf maximal 720 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur kann gemäß der Gleichge-

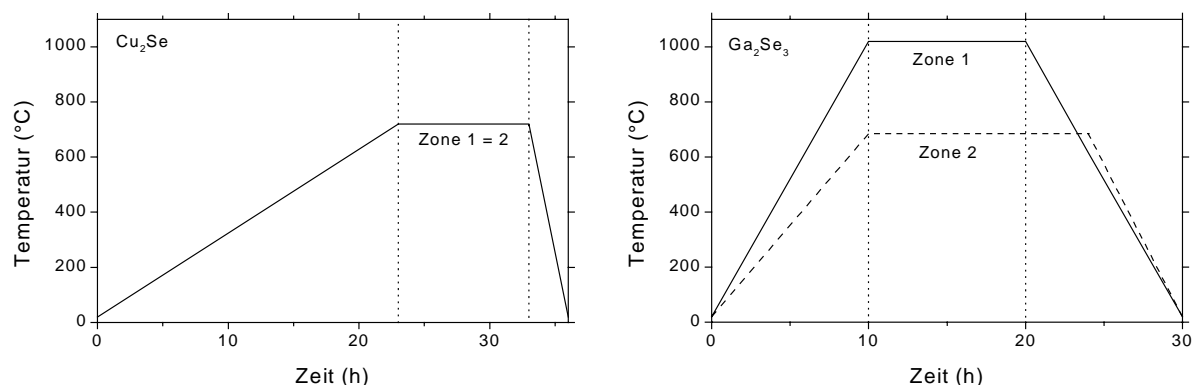


Abbildung 3: Temperaturprogramm der Cu_2Se - (links) beziehungsweise Ga_2Se_3 -Synthese (rechts). Zone 1: Ampullenende mit Materialboot, Zone 2: Leeres Ampullenende.

wichtsdampfdruckkurve des elementaren Selen ein Druck von maximal 1 bar auftreten, so daß der Selendruck sicher beherrscht werden kann. Nach dem kontinuierlichen Aufheizen des Ofens wurde die Temperatur zehn Stunden lang konstant gehalten (Abbildung 3).

In den Röntgendiffraktogrammen identisch prozessierter Cu_2Se -Synthesen sind gleiche Reflexe zu beobachten. Zwei Diffraktogramme sind in Abbildung 4 dargestellt, und die Auswertung der Reflexe zeigt in Winkellage und Intensität gute Übereinstimmung mit der JCPDS-Referenzdatei für monoklines Cu_2Se ($\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$). Es wurden keine Sekundärphasen nachgewiesen, insbesondere keine Reflexe von kristallinem Kupfer oder Selen. Die Nachweisgrenze des Diffraktometers lag bei 0.5 – 1 Molprozent, so daß eine Phasenreinheit des Materials von etwa 99 % anzunehmen ist.

Das synthetisierte Cu_2Se wurde mit dem reinsten, kommerziell erhältlichen Produkt der Firma ALFA verglichen (Reinheit: 99.5 %). Im Diffraktogramm dieses Materials zeigten sich neben den Linien des $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ die 111- und 220-Reflexe der kubischen Hochtemperaturphase $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. Das Auftreten dieser Phase kann mit der Prozeßführung zu erklären sein, die das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts verhindert hat. Ursache kann ein zu schneller Abkühlvorgang oder die Stabilisierung der Hochtemperaturphase durch Verunreinigungen sein. Angesichts der schlechteren Phasen- und Stoffreinheit des ALFA-Materials wurde die eigene Synthese als qualitativ hochwertiger bewertet und bei den weiteren Experimenten eingesetzt.

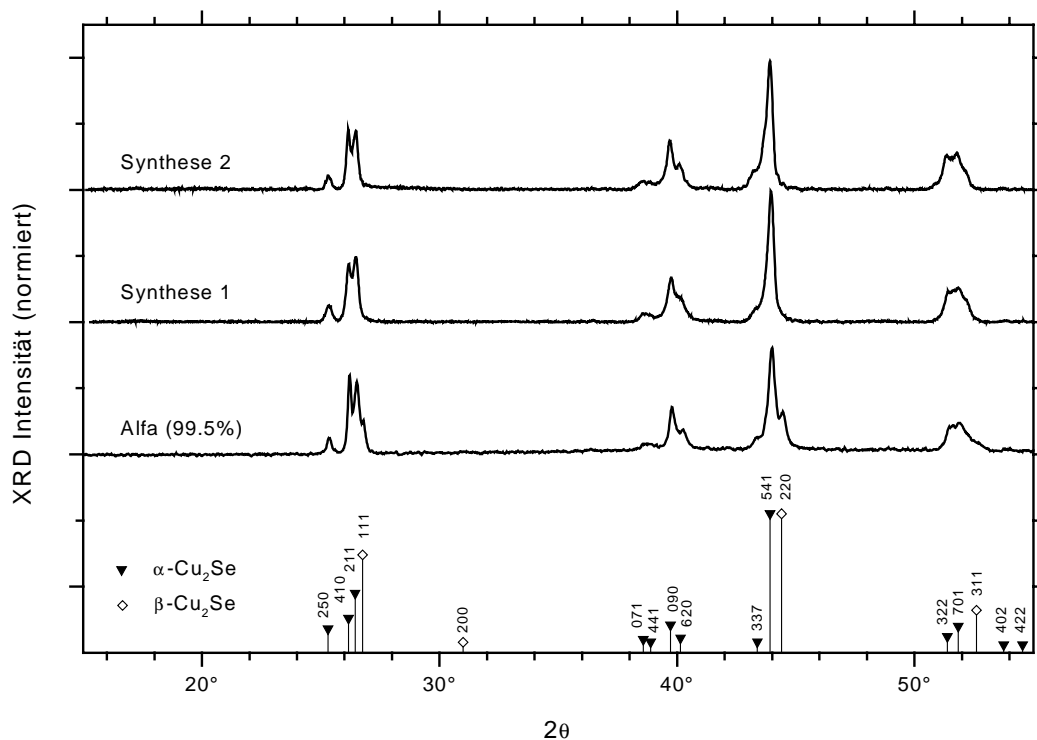


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramme von polykristallinem Cu_2Se -Pulver aus Synthesen mit gleichen Prozeßparametern (Synthese 1 und 2) im Vergleich zu kommerziell bezogenem Material (ALFA, Reinheit 99,5%) und JCPDS-Referenzdaten für monoklines $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (47-1448) und kubischen $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (71-0044).

2.2.2 Synthese von Ga₂Se₃

Ga₂Se₃ ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.4 eV [39] und besitzt einen Schmelzpunkt von 1005 °C. Nach dem binären Phasendiagramm [38] kristallisiert das Material in zwei Phasen, die sich von der Zinkblendestruktur ableiten lassen, indem ein Drittel der Kationenplätze unbesetzt gelassen wird. Die Verteilung der Leerstellen über das Kationenuntergitter ist bei der α -Phase ungeordnet, während bei der Hochtemperaturphase β eine geordnete Überstruktur auftritt, die zu zusätzlichen Symmetrieebenen und zur Verzerrung der Einheitszelle führt [40]. Das Gitter der β -Phase ist daher monoklin [41], das der α -Phase kubisch (Zinkblende) [42].

Bei der Synthese von Ga₂Se₃ wurde das Materialboot am Ende einer 30 cm langen Ampulle plaziert und mit einer Maximaltemperatur von 1010 °C gearbeitet (Abbildung 3). Selenüberdruck wurde verhindert, indem das leere Ampullenende auf nur 720 °C aufgeheizt wurde. Während des Abkühlens lag das leere Ende (Zone 2) auf höherer Temperatur als das Ampullenende, wodurch die Kondensation von Selen außerhalb des Synthesebootes verhindert wurde.

Trotz der hohen Synthesetemperatur lieferten die ersten Syntheseveruche kein phasenreines Material; in der Röntgenbeugung zeigten sich nicht nur die Reflexe der Ga₂Se₃-Phasen, sondern auch der 004-Reflex der hexagonalen GaSe-Phase bei $2\theta = 22.26^\circ$ [43]. Die Maximaltemperatur der Synthese wurde daher schrittweise von 1010 °C auf 1030 °C erhöht, um die Abweichung der Ofentemperatur von der tatsächlichen Ampullentemperatur auszugleichen und sicherzustellen, daß das Synthesematerial aus der Schmelze gebildet werden konnte.

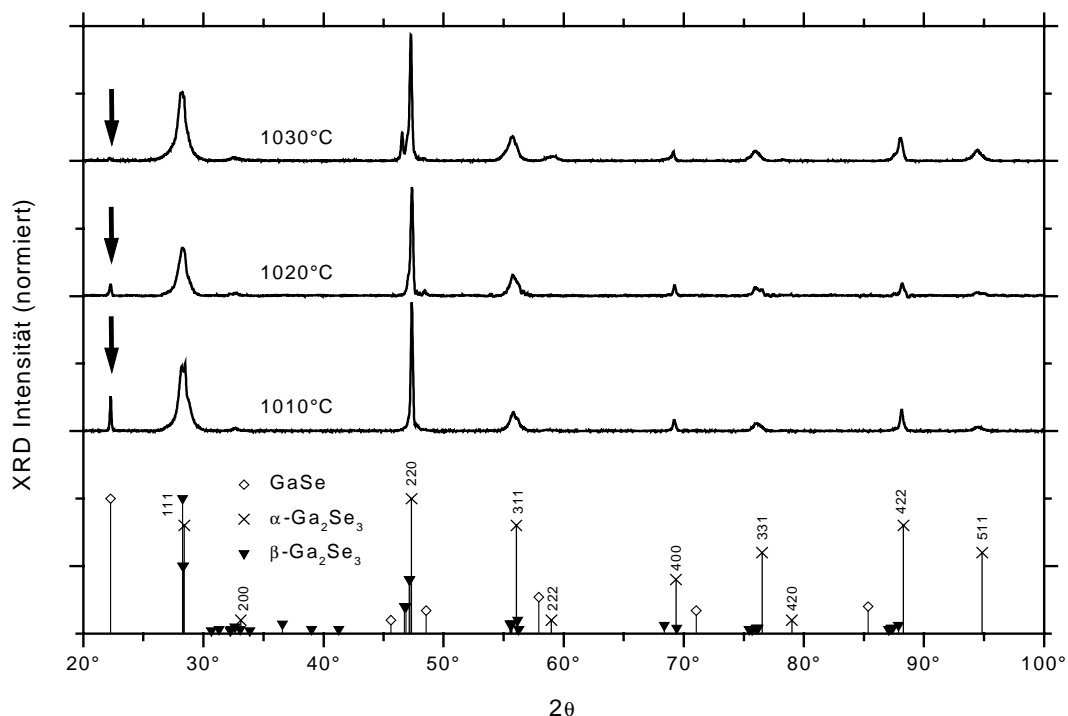


Abbildung 5: Röntgendiffraktogramme von polykristallinem Ga₂Se₃-Pulver nach Schmelzsynthesen bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu JCPDS-Referenzdaten für hexagonales GaSe (37-931), kubisches α -Ga₂Se₃ (5-724) und monoklines β -Ga₂Se₃ (44-1012). Die Pfeile markieren die dem GaSe zuzuordnenden Reflexe.

In den Röntgendiffraktogrammen der Synthesen nimmt die Intensität des GaSe-004-Reflexes mit wachsender Maximaltemperatur ab (Abbildung 5) und erreicht bei 1030 °C ein Niveau, das knapp über der Nachweisgrenze des Diffraktometers von 0.5 – 1 Molprozent liegt. Die dominierenden Reflexe sind der kubischen α -Phase von Ga_2Se_3 zuzuordnen. Die Breite der Linien und der Reflex in unmittelbarer Nähe des 220-Reflexes von $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ ($2\Theta = 46.6^\circ$) weisen jedoch auf das Vorliegen eines Gemischs aus α - und β -Phase hin. Es ist anzunehmen, daß die Reflexe der Hochtemperaturphase β auf die Schnelligkeit des Abkühlprozesses zurückzuführen sind. Die Phasenreinheit des Synthesematerials wird daher auf etwa 98 % geschätzt.

Ga_2Se_3 -Synthesen, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, unterschieden sich geringfügig in den Reflexbreiten und der Intensitätsverteilung (Abbildung 6); insbesondere schwankte die Intensität des Reflexpaares von $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ bei $2\Theta = 46.7^\circ$ und $2\Theta = 46.9^\circ$. Da aber keine Reflexe von Fremdphasen festgestellt werden konnten und sich die Reinheit des Materials beim HCVD-Einsatz als hinreichend herausstellte (Abschnitt 3.4.3), wurden die Syntheseuntersuchungen nicht fortgeführt.

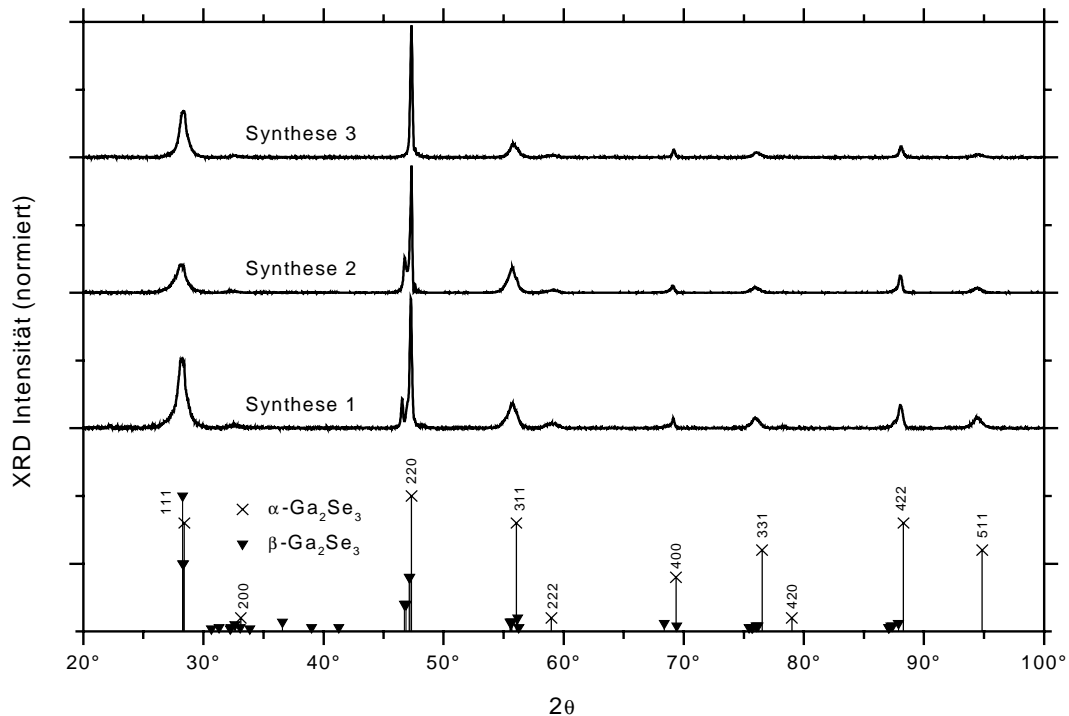


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramme von polykristallinem Ga_2Se_3 -Pulver aus Synthesen mit identischen Prozeßparametern im Vergleich zu JCPDS-Referenzdaten für kubisches $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (5-724) und monoklines $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (44-1012).

2.3 Exotherme Bildung von CuGaSe₂

Um die Phasenbildung im System Cu-Ga-Se thermodynamisch beschreiben und verstehen zu können, bedarf es der Kenntnis der thermodynamischen Größen von CuGaSe₂. In der Literatur finden sich uneinheitliche Angaben für die Standardenthalpie von CuGaSe₂. Selbst für den häufiger bearbeiteten Chalkopyrite CuInSe₂ weichen die veröffentlichten Angaben stark voneinander ab. Daher wurde die exotherme Reaktion von Cu₂Se und Ga₂Se₃ zu CuGaSe₂ kalorimetrisch untersucht und aus der Reaktionswärme ein experimenteller Wert für die Standardenthalpie von CuGaSe₂ abgeleitet. Dieser Wert bildet eine zentrale Eingangsgröße der in Kapitel 2.4 beschriebenen thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen, mit deren Hilfe die in dieser Arbeit vorgestellte HCVD-Methode theoretisch abgeleitet wurde (Kapitel 3.2).

2.3.1 Literaturdaten zur Bildungswärme verschiedener Chalkopyrite

Eine Übersicht über die veröffentlichten Daten zur Standardbildungsenthalpie und –entropie von CuGaSe₂, CuInSe₂ und CuInS₂ gibt Tabelle 1. Theoretische Angaben zu den Bildungsenthalpien verschiedener Chalkopyrite finden sich bei Glazov [44], dessen Rechnung auf der dielektrischen Bindungstheorie von Phillips und Van Vechten [45] basiert. Dieses Modell ermöglicht es aus spektroskopischen Daten, die den kovalenten und ionischen Teil tetraedischer Bindungen beschreiben, Bildungswärmen zu bestimmen. Da die Theorie auf binäre Verbindungen ausgerichtet ist, leitet Glazov seine Berechnung zum einen von Phillips Beschreibung der A_NB_{1-N}-Verbindungen ab, zum anderen übertrug er Phillips ergänzende Bemerkungen zu den A^{II}B^{IV}C^V₂-Verbindungen auf die Chalkopyrite des Typs A^{III}B^{VI}C^{VI}₂. Er erhielt daher zwei Werte, die sich je nach Verbindung um bis zu 20% unterscheiden.

Etwas höher als die Angaben von Glazov liegen die Werte, die Gombia berechnete [46]. Er verwendete theoretische Werte für die Atomisierungsenergien der Chalkopyrite [47], um daraus mit einem einfachen Modell die Bildungsenthalpien zu bestimmen. Weitere theoretische Werte können gewon-

Tabelle 1: Literaturangaben zur Standardbildungsenthalpie und –entropie von CuGaSe₂, CuInSe₂ und CuInS₂ und Abschätzung auf Basis der binären Komponenten.

| CuGaSe ₂ | | CuInSe ₂ | | CuInS ₂ | | Referenz |
|--|--|--|--|--|--|--|
| ΔH_{298} kJ mol ⁻¹ | S_{298} J mol ⁻¹ K ⁻¹ | ΔH_{298} kJ mol ⁻¹ | S_{298} J mol ⁻¹ K ⁻¹ | ΔH_{298} kJ mol ⁻¹ | S_{298} J mol ⁻¹ K ⁻¹ | |
| | 147 | | 158 | | 136 | Bachmann [45] |
| -317 | | -268 | | | | Berger [46] |
| -296 | | -269 | | | | Glazov [43] nach Ternären in [44] |
| -325 | | -260 | | | | Glazov [43] nach Binären in [44] |
| -275 | | -280 | | -278 | | Gombia [47] |
| -95 | | -49 | | | | Masse [12] |
| | | -205 | | | | Mooney [48] |
| | | | | -222 | | Wiedemeier [49] |
| <i>Berechnung aus den Daten der binären Komponenten (A: Cu; B: In, Ga; C: S, Se)</i> | | | | | | |
| -237 | 155 | -196 | 166 | -218 | 142 | ½ (A ₂ C + B ₂ C ₃) (Binäre nach [50]) |
| -251 | | -208 | | -231 | | ½ (A ₂ C + B ₂ C ₃) × 1.06 [51,52] |

nen werden, wenn die ternären Chalkopyrite als quasi-binäre Verbindung binärer Komponenten angesehen werden. Enthalpie- und Entropiewerte ergeben sich dann näherungsweise aus den gemittelten Werten der A_2C^{VI} - und $B_2C^{VI}_3$ -Selenide beziehungsweise Sulfide. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Abschätzung angegeben.

Die tatsächlichen Enthalpiewerte müssen höhere Beträge als diese Abschätzung besitzen, da die ternäre Verbindung andernfalls instabil wäre und in ihre binären Bestandteile zerfallen könnte. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen ist bekannt, daß ein solcher Zerfall nicht zu beobachten ist und $CuGaSe_2$ im Inertgasstrom bis etwa $850^\circ C$ stabil bleibt [12]. Im nächsten Abschnitt wird außerdem gezeigt, daß Cu_2Se und Ga_2Se_3 bei mittleren Temperaturen ($500^\circ C - 600^\circ C$) exotherm zu $CuGaSe_2$ reagieren. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die aus den Binären abgeschätzten Enthalpiewerte untere Grenzen darstellen und die tatsächlichen Werte höhere Beträge haben.

Aus dem Vergleich mit anderen ternären Verbindungen wurde bereits früher abgeschätzt, daß sich die Bildungsenthalpie der ternären Chalkopyrite durch Multiplikation mit dem Faktor 1.06 aus den binären Mittelwerten ergibt [48,49]. Die Ergebnisse dieser Rechnung finden sich ebenfalls in Tabelle 1. Die Werte von Glazov und Gombia liegen bei höheren Beträgen und die Stabilität der Chalkopyrite ist nach ihren Berechnungen höher als nach den eigenen Abschätzungen.

Experimentelle Daten für die Bildungsenthalpien liegen aus massenspektroskopischen Untersuchungen vor. Wiedemeier analysierte die Gleichgewichtsverdampfung von $CuInS_2$ nach der Knudsenmethode [50]. Unterhalb des Schmelzpunktes beobachtete er die Zersetzung des Materials gemäß der Gleichgewichtsreaktion:



Er bestimmte die massenspektroskopischen Intensitäten der Gasspezies im Temperaturbereich von $720^\circ C - 840^\circ C$, leitete daraus die Reaktionsenthalpie ab und bestimmte mit Hilfe weiterer thermodynamischer Daten die Standardenthalpie von $CuInS_2$. Sein Wert stimmt nahezu mit der gemittelten Enthalpie der binären Verbindungen Cu_2S und In_2S_3 überein. Die gleiche Übereinstimmung ist für den Enthalpiewert des $CuInSe_2$ festzustellen, den Mooney aus massenspektroskopischen Untersuchungen an $CuInSe_2$ gewonnen hat [51]. Wesentlich niedriger liegen jedoch die massenspektroskopischen Werte für $CuGaSe_2$ und $CuInSe_2$ von Berger [52].

Weitere experimentelle Angaben für die Bildungsenthalpien der Chalkopyrite finden sich in den Arbeiten von Masse [13]. Er bestimmte für das CSVT-Verfahren die Transportrate in Abhängigkeit von der Jodkonzentration und paßte mit Hilfe eines einfachen Transportmodells eine theoretische Kurve an. Variiert wurde bei der Anpassung die Standardenthalpie des jeweiligen Chalkopyrits. Seine Werte liegen dem Betrag nach weit unter den Durchschnittswerten der binären Komponenten, was wie oben ausgeführt im Widerspruch zur beobachteten hohen Stabilität der ternären Verbindung steht.

Die Standardentropien der Chalkopyrite sind experimentell nur von Bachmann bestimmt worden [53]. Er bestimmte die Wärmekapazität der Proben im Temperaturbereich von 1K - 298K und trug die atomaren Wärmekapazitäten über einer Temperaturskala auf, die er durch Teilung mit den Debye-Temperaturen der Chalkopyrite verallgemeinerte. Er fand eine die untersuchten Chalkopyrite passende Generalkurve, aus der er durch Integration die Standardentropie etlicher Chalkopyrite berechnete.

Bachmanns Ergebnisse stimmen gut mit dem Durchschnittswerten der Binären überein. Die vorgenommene Abschätzung der Entropiewerte kann daher als experimentell bestätigt angesehen werden. Die breite Streuung der Literaturangaben zu den Standardenthalpien hingegen wurde zum Anlaß eigener Messungen genommen, um die vorliegenden Daten bewerten und in den thermodynamischen Rechnungen einen untermauerten Wert für die CuGaSe_2 -Standardenthalpie ansetzen zu können.

2.3.2 Differentialthermoanalyse der Bildungsreaktion von CuGaSe_2

Die Standardenthalpie ΔH_{298} bezeichnet die Wärmemenge, die unter Standardbedingungen ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ bar}$) bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen frei wird oder verbraucht wird. Experimentell ermöglicht es die Kalorimetrie, Bildungswärmen quantitativ zu bestimmen. Eine kalorimetrische Methodik ist die Thermoanalyse, mit der Phasenumwandlungen von Substanzgemischen festgestellt werden können, die einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen werden.

Eine einfache thermoanalytische Methode ist die Messung der Temperatur eines Substanzgemisches, das zunächst geschmolzen und anschließend mit einer konstanten Rate abgekühlt wird. Das Meßergebnis besteht in der zeitabhängigen Auftragung der Proben temperatur. An Phasenumwandlungspunkten führt die Freigabe latenter Wärme vorübergehend zum verzögerten Fallen oder Stagnieren des Meßsignals. Die Abweichung der Kurve von der Basislinie - die Anomalie - ist in integrierter Form ein Maß für die latente Wärme der Phasenumwandlung.

Der Nachteil dieser Methode ist, daß die Anomalien dem kontinuierlichen, fallenden Meßsignal überlagert sind, wodurch die Auflösungs genauigkeit der Methode begrenzt ist. Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wird durch Einsatz einer inerten Referenzprobe eine Relativmessung durchgeführt und dadurch eine verbesserte Empfindlichkeit erreicht. Diese Methode wird in der Monographie von Smothers umfassend vorgestellt [54] und findet breite Anwendung bei der Untersuchung von Phasenübergängen [55,56]. Die DTA wurde daher zur Bestimmung der Standardenthalpie von CuGaSe_2 angewandt.

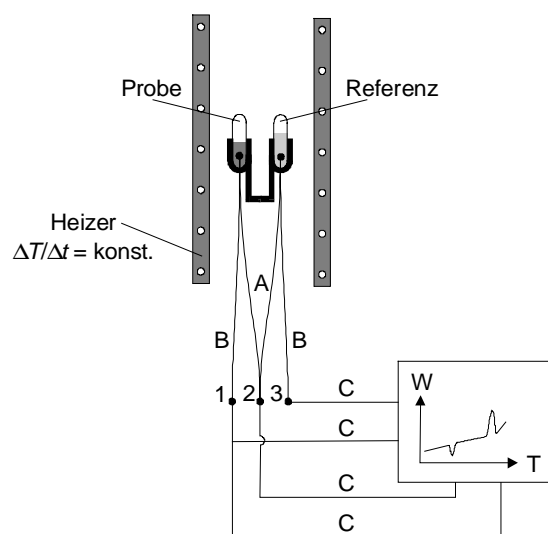


Abbildung 7: Meßprinzip der Differentialthermoanalyse. Die Buchstaben indizieren die Materialien der Thermokontaktedrähte.

Zwei gegeneinander verschaltete Thermokontakte bilden den Kern des DTA-Meßaufbaus (Abbildung 7). Der eine Kontakt befindet sich am Träger des zu untersuchenden Materials, der andere an dem der Referenzprobe. Besitzen beide Proben die gleiche Temperatur, verschwindet die Thermospannung der in A-B-B-A-Abfolge verknüpften Metalldrähte. Heizt sich die Probe infolge einer Phasenumwandlung auf, entsteht eine resultierende Thermospannung. Wird dieses differentielle Signal über der Zeit aufgetragen, heben sich die Phasenumwandlungspunkte durch Signalausschläge, die auch als Anomalien bezeichnet werden, von der Grundlinie ab. Die Grundlinie ist waagrecht oder im Fall unterschiedlicher Wärmekapazität von Probe und Referenz schwach geneigt. Um außerdem die Lage der Phasenumwandlungspunkte feststellen zu können, wird über einen Mittelabgriff am A-B-B-A-Kontakt die Temperatur der Probe gemessen und anstelle der Zeit als Abszisse verwendet.

Um aus den differentiellen Thermospannungen Wärmemengen zu bestimmen, wird die Fläche der Signale am Phasenumwandlungspunkt durch Integration bestimmt. Die integralen Werte stehen in einem proportionalen Verhältnis zur umgesetzten Wärme, und es gilt in guter Näherung [57,58]

$$\Delta H \propto \frac{1}{m} \int_a^b [T_R(T) - T_P(T)] dT \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei m für die Masse der untersuchten Probe steht, T_P die Probentemperatur bezeichnet und T_R die Referenztemperatur. Die Integrationsgrenzen a und b sind an den Anfang und das Ende des Signalausgangs zu setzen. Der Proportionalitätsfaktor der Gleichung kann für unterschiedliche Temperaturbereiche durch Aufnahme der apparatspezifischen Kalibrierkurve bestimmt werden.

Die DTA-Messungen wurden an einer kommerzielle Anlage der Firma NETSCH (STA 409) durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden Messungen an verschiedenen Metallen durchgeführt, deren Schmelzpunkte sich über den betrachteten Temperaturbereich verteilen und deren Schmelzenthalpien bekannt sind.

Um die Bildungsenthalpie von CuGaSe_2 zu bestimmen, wurde die chemische Reaktion der binären Selenide Cu_2Se und Ga_2Se_3 zur ternären Verbindung CuGaSe_2 untersucht:



Die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R(T_R)$ dieser Reaktion ist nach dem Hess'schen Satz durch den Anfangs- und Endzustand eindeutig bestimmt. Es gilt:

Tabelle 2: Standardenthalpie und -entropie verschiedener Chalkogenide nach Angaben aus unterschiedlichen Tabellenwerken.

| | ΔH_{298} kJ mol ⁻¹ | | S_{298} J mol ⁻¹ K ⁻¹ | |
|-------------------------------------|--|----------|--|----------|
| | Kubaschewski [50,60] | NBS [61] | Kubaschewski [50,60] | NBS [61] |
| Cu₂Se | – (65.3 ± 6.3) | – 59.4 | (129.7 ± 4.2) | |
| Ga₂Se₃ | – (408.8 ± 12.6) | | (179.9 ± 16.7) | |
| In₂Se₃ | – (326.4 ± 16.7) | | (201.3 ± 16.7) | |
| Cu₂S | – (79.5 ± 1.7) | – 79.5 | (120.9 ± 1.7) | 120.9 |
| In₂S₃ | – (355.6 ± 20.9) | – 427 | (163.6 ± 2.5) | 163.6 |

$$\Delta H_R(T_R) = 2 \Delta H_{\text{CuGaSe}_2}(T_R) - \Delta H_{\text{Cu}_2\text{Se}}(T_R) - \Delta H_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}(T_R) \quad \text{Gleichung 4}$$

Dabei sind alle Enthalpiewerte auf die Reaktionstemperatur T_R zu beziehen. Die Bildungsenthalpien der Binären $\Delta H_{\text{Cu}_2\text{Se}}(T_R)$ und $\Delta H_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}(T_R)$ können für einen weiten Temperaturbereich thermodynamischen Tabellenwerken entnommen werden (Tabelle 2). Die Angaben für die meisten Sulfide und Selenide sind der Datensammlung von Mills entnommen [59]. Der Fehler dieser Daten pflanzt sich im Fehler des Meßwertes für die Standardenthalpie von CuGaSe_2 fort.

Aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H_R(T_R)$ läßt sich die Bildungsenthalpie von CuGaSe_2 durch Umstellung von Gleichung 4 berechnen. Aus diesem Wert und der molaren Wärmekapazität von CuGaSe_2 ergibt sich die Standardenthalpie von CuGaSe_2 :

$$\Delta H_{\text{CuGaSe}_2}(298\text{K}) = \Delta H_{\text{CuGaSe}_2}(T_R) - \int_{298}^{T_R} C_p^{\text{CuGaSe}_2} dT \quad \text{Gleichung 5}$$

Das Integral kann mit Hilfe der Entwicklungsformel für die molare Wärmekapazität C_p berechnet werden:

$$\int_{298}^{T_R} C_p^{\text{CuGaSe}_2} dT = \int_{298}^{T_R} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT = \left[aT_R + \frac{1}{2}bT_R^2 - \frac{c}{T_R} \right]_{298}^{T_R} \quad \text{Gleichung 6}$$

Die Koeffizienten a , b und c wurden nach einer Näherungsformel berechnet, in die der Schmelzpunkt von CuGaSe_2 und die molare Wärmekapazität bei $T = 298 \text{ K}$ eingeht [60]. Der Schmelzpunkt von $(1100 \pm 5)^\circ\text{C}$ konnte verschiedenen Veröffentlichungen entnommen werden [12,27,61], die Wärmekapazität wurde durch Mittelung der Werte von Cu_2Se und Ga_2Se_3 auf $(99.0 \pm 5) \text{ J/Kmol}$ abgeschätzt. Die Näherung wurde durch Anwendung auf CuInS_2 verifiziert, für das ein experimenteller C_p -Wert vorliegt [53]. Aus diesen Daten und einer Fehlerfortpflanzungsrechnung ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Koeffizienten.

Für die Thermoanalyse der Reaktion nach Gleichung 3 wurde polykristallines Cu_2Se und Ga_2Se_3 aus den in Kapitel 2.2 vorgestellten Synthesen gemörsert und im Molverhältnis von 1:1 eingewogen. Die Einwaagen wurden in eine einseitig verschlossene Quarzampulle ($\varnothing 6 \text{ mm}$) gefüllt, die anschließend evakuiert, mit einem Quarzstopfen verschlossen und verschmolzen wurde. Zuletzt wurde das überschüssige Quarzrohr abgesägt, so daß Quarzkapseln von ungefähr 2 cm Länge entstanden, die in passende Platintigel der DTA-Anlage eingesetzt wurden. Nach der gleichen Methode wurden Kapseln mit dem Referenzmaterial hergestellt und eingebaut.

Tabelle 3: Berechnete Koeffizienten der molaren Wärmekapazität von CuGaSe_2 ($C_p = a + bT + cT^{-2}$).

| Parameter | Wert |
|-----------|---------------------------------------|
| a | $(116.6 \pm 6.5) \text{ J/K}$ |
| b | $(4.2 \pm 4.2) 10^{-3} \text{ J/K}^2$ |
| c | $(1.67 \pm 0.0) 10^6 \text{ JK}$ |

Als Referenzmaterial mußte ein Stoff verwendet werden, der sich im untersuchten Temperaturbereich inert verhält. Der in Vorversuchen eingesetzte Quarzsand erwies sich als ungeeignet, da Quarz bei 571°C einen Transformationspunkt besitzt. Daher wurde pulverförmiges Aluminiumoxid Al_2O_3 (Korund) verwendet, das in der hexagonalen Phase bis zum Schmelzpunkt von 2050°C stabil ist.

Das Temperaturprogramm einer DTA-Messung setzte sich aus drei Zyklen zusammen: Im ersten Zyklus wurde die Probe auf die Temperatur von 1150°C gebracht und anschließend auf 850°C abgekühlt, in den beiden folgenden wurde die Temperatur erneut auf 1150°C gehoben und wieder auf 850°C gesenkt. Alle Heiz- und Kühlvorgänge wurden mit konstanter und gleicher Rate durchgeführt. Das Zyklieren ermöglicht es, die Vollständigkeit einmalig ablaufender Reaktionen zu überprüfen: Würde eine Reaktion während des ersten Heizschritts nur unvollständig ablaufen, unterschieden sich die DTA-Meßkurven des ersten und des zweiten Heizvorgangs.

Das Ergebnis einer typischen DTA-Messung an einer $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ -Kapsel zeigt Abbildung 8. Die Heiz- und Kühlraten wurden mit 2 K/min niedrig angesetzt, um dem System genügend Zeit zur thermischen Stabilisierung zu geben. Im DTA-Signal des ersten Aufheizzyklus zeigt sich eine exotherme Reaktion zwischen 500 °C und 600 °C. Diese Anomalie ist mit der Bildung von CuGaSe_2 zu erklären, da alle weiteren Signalauslässe endotherm und typisch für CuGaSe_2 sind: Bei 1050 °C liegt der Transformationspunkt von CuGaSe_2 , bei dem das Material von der Chalkopyritstruktur in die Sphaleritstruktur übergeht (Kapitel 2.1), und bei 1100 °C befindet sich der Schmelzpunkt von CuGaSe_2 [12,19,27]. Die gemessenen Werte für die Umwandlungswärmen und die Temperaturen stimmen gut mit Literaturwerten überein [61].

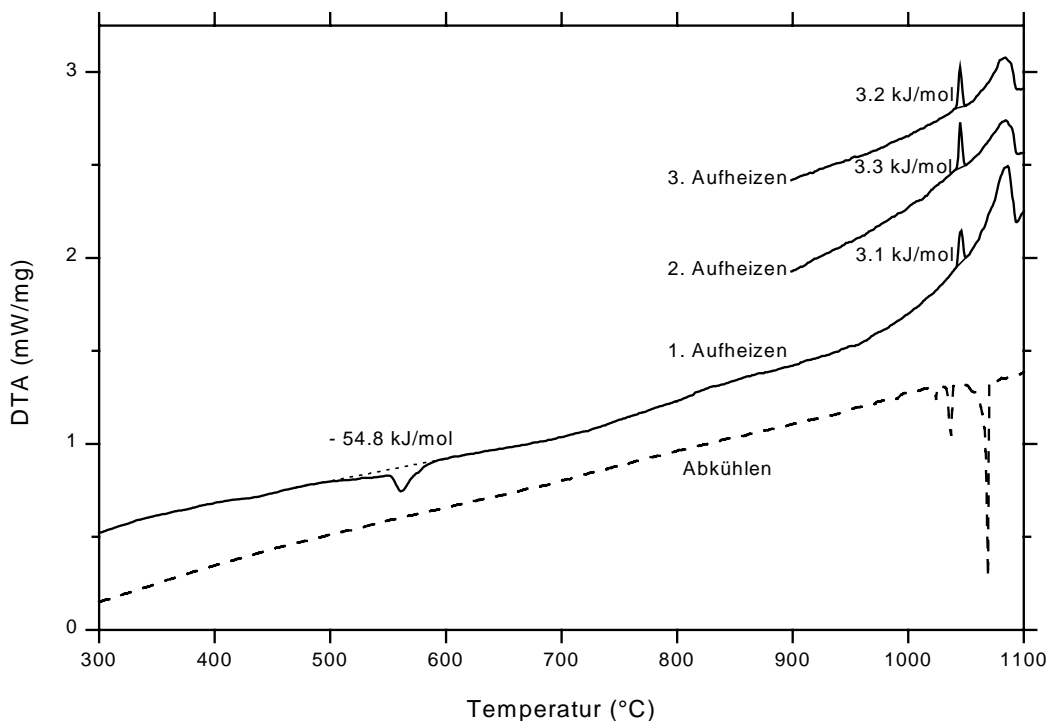


Abbildung 8: Aufheizkurven und abschließende Abkühlkurve der zyklischen DTA-Messung an einer Quarzglaskapsel, beschickt mit Cu_2Se und Ga_2Se_3 im Molverhältnis 1:1 (Nullpunkt der Kurven willkürlich).

Tabelle 4: DTA-Meßergebnisse für die Reaktionsenthalpie ΔH_R und -temperatur T_R der Reaktion $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuGaSe}_2$

| Parameter | Meßwert |
|--------------|---------------------------------------|
| ΔH_R | $-(54.8 \pm 5.5) \text{ kJ/mol}$ |
| T_R | $(520 \pm 20) \text{ }^\circ\text{C}$ |

Zwischen 500°C und 600°C reagieren Cu_2Se und Ga_2Se_3 demnach exotherm zu CuGaSe_2 (Gleichung 3). Da sich die Transformations- und Schmelzenthalpien während der drei Zyklen nur im Bereich des Meßfehlers änderten, kann davon ausgegangen werden, daß die Reaktion während des ersten Heizschritts vollständig abgelaufen ist. Die Reaktionsenthalpie läßt sich daher durch Integration im Bereich von 500°C bis 600°C bestimmen, wobei die Basislinie aus den angrenzenden Temperaturbereichen abgeleitet werden muß und im Bereich von 350°C bis 700°C in guter Näherung linear verläuft (Abbildung 8). Aus den gleichen Messungen wurde die Reaktionstemperatur T_R abgeleitet. Mit ihr wird die Temperatur bezeichnet, bei der die Bildungsreaktion von CuGaSe_2 einsetzt. In der DTA-Kurve ist das der Ansatzpunkt des exothermen Abfalls.

Der Fehler, der vorwiegend durch das unsichere Anlegen der Basislinie in die Meßwerte eingeht, liegt im Bereich von 5 – 10 % des resultierenden Wertes. Messungen an zwei weiteren Cu_2Se - Ga_2Se_3 -Kapseln ermöglichten die Bestimmung der Mittelwerte von Reaktionsenthalpie und -temperatur sowie der Standardabweichungen (Tabelle 4).

Die in den vorangehenden Tabellen angegebenen Werte (ΔH_R , T_R , a , b , c , $\Delta H_{\text{Cu}_2\text{Se}}(T_R)$, $\Delta H_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}(T_R)$) liefern mit Gleichung 4 und Gleichung 5 die Standardenthalpie von CuGaSe_2 . Die Fehler der Eingangsgrößen wurden durch eine Fehlerfortpflanzungsrechnung berücksichtigt. Es ergab sich folgendes Ergebnis:

$$\Delta H_{\text{CuGaSe}_2}(298\text{K}) = -(264.3 \pm 26.9) \text{ kJ/mol} \quad \text{Gleichung 7}$$

Der Fehler resultiert zum Teil aus der Unsicherheit der Angaben zur Standardenthalpie von Cu_2Se und Ga_2Se_3 (Tabelle 2). Werden diese Fehler vernachlässigt, sinkt der Fehler auf 17.4 J/K.

Anstelle der vorgestellten Methode hätte die Thermoanalyse auch an einem Elementgemisch aus Kupfer, Gallium und Selen vorgenommen werden können. In diesem Fall würde sich in der Aufheizkurve nicht nur die Anomalie der CuGaSe_2 -Bildung zeigen, sondern auch die Signale, die mit der Bildung binärer Zwischenphasen verbunden sind. Jeder einzelne Signalausschlag müßte bei dieser Methode ausgewertet und auf Standardbedingungen umgerechnet werden, um aus der Summe schließlich die Enthalpie von CuGaSe_2 zu bestimmen. Dadurch würde der Fehler sehr groß, und das Verfahren ist daher als eher ungeeignet zu bewerten. Es wurde jedoch verwendet, um Reaktionspfade von den Elementen zur Chalkopyritverbindung kalorimetrisch zu untersuchen [29,62-65].

2.4 Thermische und chemische Verflüchtigung

Nachdem in den vorangehenden Kapiteln die Bildung der Cu_2Se -, Ga_2Se_3 - und CuGaSe_2 -Phase diskutiert wurde, wird in diesem Kapitel die Auflösung dieser Phasen betrachtet. Motivation für diese Untersuchungen ist die Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 , bei der die Phasenbildung im Gegensatz zu der im letzten Kapitel dargestellten Festphasenreaktion durch Wechselwirkung gasförmiger Verbindungen ausgelöst wird, die die Elemente der ternären Verbindung enthalten. Diese Gasspezies können erzeugt werden, indem feste Quellenmaterialien thermisch verdampft werden oder mit einem Gas chemisch reagieren. Die Unterschiede dieser Verflüchtigungsvorgänge werden im folgenden auf Grundlage einer thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung dargestellt.

Nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gilt für isotherme und isobare Zustandsänderungen in einem abgeschlossenen System, daß die Gibbs'sche Energie G einen Minimalwert annimmt; die skalare Multiplikation des Stoffmengenvektors und des chemischen Potentialvektors liefert den Wert der Gibbs'schen Energie [66]. Bei komplexen Systemen ist es günstig, die Berechnung der Gibbs'schen Energie und ihre Minimierung mit einem Rechner durchzuführen; entsprechende Programme werden kommerziell vertrieben. In dieser Arbeit wurde das Programm *ChemSage* eingesetzt [67,68].

Die Berechnung der Gibbs'schen Energie beruht auf einer thermodynamischen Datenbank, die alle relevanten thermodynamischen Größen des untersuchten Systems berücksichtigt. Sind nicht alle Verbindungen bekannt oder die Werte der thermodynamischen Parameter fehlerhaft, liefert die Rechnung falsche Ergebnisse. Selbst bei sorgfältiger Zusammenstellung der Datenbank, sind die Ergebnisse experimentell zu verifizieren. In dieser Arbeit werden Rechnungen für das System Cu-Ga-Se-I-Cl-H-Ar vorgestellt. Die Datenbank wurde mit Hilfe des Tabellenwerks von Kubaschewski zusammengestellt [69], aus dem die bekannten elementaren und binären Verbindungen des Systems und deren Parameter hervorgehen, und ergänzt um die in Kapitel 2.3 bestimmten Werte von CuGaSe_2 . Im Anhang ist der verwendete Datensatz wiedergegeben (Seite 89). Die thermodynamischen Ergebnisse werden in Kapitel 2.5 massenspektroskopisch überprüft.

Der Verdampfungsprozeß von CuGaSe_2 , Cu_2Se und Ga_2Se_3 kann thermodynamisch simuliert werden, indem ein System betrachtet wird, das unter gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen aus dem zu verdampfenden Stoff und einem Inertgas zusammengesetzt wird. Nach Festlegung der Stoffmengen ist das System bestimmt, und es kann der Gleichgewichtszustand berechnet werden. Bei ausreichend hoher Temperatur liegt im Gleichgewicht ein Teil des fest eingebrachten Materials gasförmig vor. Wird die Rechnung für verschiedene Temperaturen durchgeführt, können auf diese Weise Dampfdruckkurven thermodynamisch bestimmt werden und mit entsprechenden experimentellen Daten verglichen werden. Der Dampfdruck ergibt sich aus der Gleichgewichtsberechnung durch Addition der Partialdrücke aller Gasspezies mit Ausnahme des Inertgases.

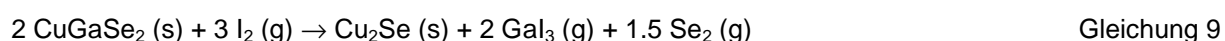
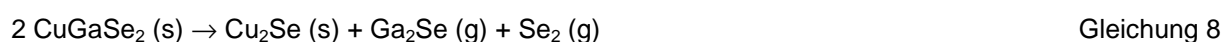
Für den Dampfdruck von Ga_2Se_3 sind experimentelle Werte veröffentlicht worden [59,69], die mit den thermodynamischen Ergebnissen verglichen wurden. Aus der Rechnung resultierte eine theoretische Kurve, die im Temperaturbereich von 550 - 700 °C über den gemessenen Werten lag. Die Abweichung um den Faktor 2 ist mit der nicht unerheblichen Unsicherheit der thermodynamischen Parameter von Ga_2Se_3 zu erklären (Tabelle 2, Seite 1). Um den Fehler der Rechnung zu verkleinern, wurde der Wert der Standardenthalpie von Ga_2Se_3 variiert, bis die theoretische Dampfdruckkurve mit der experimentellen zusammenfiel. In Abweichung von Kubaschewskis Tabellenwerk [69] wurde daraufhin

der Wert der Standardenthalpie von Ga_2Se_3 in der thermodynamischen Datenbank (Anhang) von - 409 kJ/mol auf - 419 kJ/mol reduziert, lag damit aber noch innerhalb des von Kubaschewski angegebenen Fehlerintervalls.

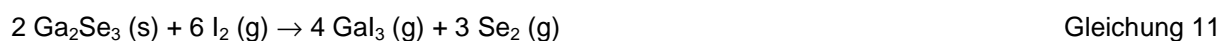
Mit der korrigierten Datenbank wurde schließlich der Gleichgewichtszustand von CuGaSe_2 , Cu_2Se und Ga_2Se_3 unter Argonatmosphäre berechnet, der bei Temperaturen von 500 – 1100 °C und einem Druck von 0.1 bar eingenommen wird. Die Partialdrücke der im Gleichgewicht dominierenden Gasspezies sind in den Graphen der linken Spalte von Abbildung 9 dargestellt. Sie sind unabhängig von der zugefügten Menge an Argon, das einbezogen wurde, um bei jeder Rechnung auf den vorgegebenen Gesamtdruck zu kommen.

Den Ergebnissen gegenübergestellt sind in der rechten Spalte die Gleichgewichtszusammensetzungen der Gasphasen, wenn in die Systeme zusätzlich jeweils 0.1 mol I_2 eingebracht wird. Auf diese Weise kann der thermische Verflüchtigungsprozeß mit dem chemischen unter Jod verglichen werden. Jod ist in diesem Kapitel als ein exemplarischer Vertreter der Halogene anzusehen; die Unterschiede zum thermischen Verdampfen fallen ähnlich aus, wenn Chlor oder Brom als Gas verwendet werden.

Für jedes System kann in Abbildung 9 abgelesen werden, daß die Phase des Ausgangsstoffs durch die Gleichgewichtseinstellung aufgelöst wird und gasförmige Phasen entstehen. Im CuGaSe_2 -Ar-System stehen bei 900 K die Atommengen von Kupfer, Gallium und Selen in der Gasphase im Verhältnis 2:999:1000 und weichen damit stark von dem Verhältnis ab, das der Stöchiometrie von CuGaSe_2 entsprechen würde. Im System, in dem zusätzlich Jod vorliegt, tritt das gleiche Phänomen auf ($\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se} = 44:652:1000$). In beiden Fällen ist die nicht-stöchiometrische Zusammensetzung der Gasphase bedingt durch die Umwandlung der Phase CuGaSe_2 in Cu_2Se und verschiedenen Gasspezies und kann vereinfacht mit den folgenden chemischen Gleichungen beschrieben werden:



Ein ähnlicher Effekt wurde thermodynamisch für die Sublimation von Cu_2Se gefunden: Die nicht-stöchiometrische Gasphase folgt in diesem Fall aus der Entstehung von festem, elementarem Kupfer. Bei der chemischen Verflüchtigung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 hingegen ist die Umwandlung der Ausgangsstoffe zu Gasen vollständig. Aus Abbildung 9 ist abzulesen, daß bei 900 K folgende Reaktionen den Verflüchtigungsprozeß dominieren:



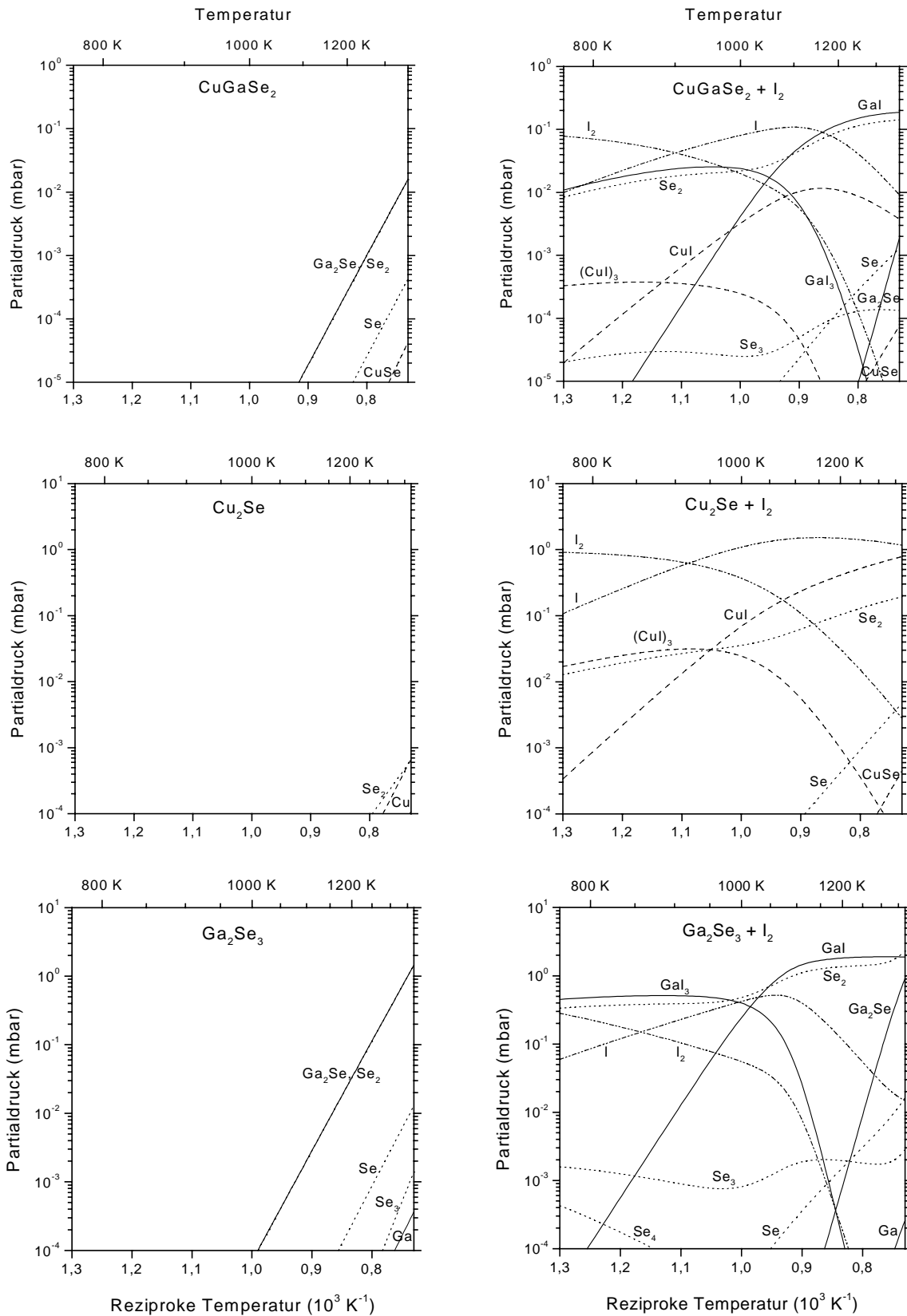


Abbildung 9: Thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase über CuGaSe_2 in Inert- und I_2 -Atmosphäre als Funktion der Temperatur ($p = 0.1 \text{ bar}$).

In Abbildung 9 können des weiteren die thermische und die chemische Phasenumwandlung hinsichtlich ihres Umfangs verglichen werden. Die Sublimation von CuGaSe_2 und Ga_2Se_3 benötigt Temperaturen von über 1000 °C , um einen Partialdruck der entstehenden Gasspezies zu erzeugen, der in der gleichen Größenordnung liegt wie bei der chemischen Umwandlung unter Jod. Im Fall des Cu_2Se können selbst bei 1100 °C keine relevanten Mengen Cu_2Se sublimiert werden. Bei allen Materialien löst die Reaktivität des Halogens die Reaktion aus, aktiviert die Quellenverflüchtigung und setzt die verflüchtigten Metalle zu Halogeniden um. Dieser Effekt ermöglicht es, bei den Präparationsverfahren der chemischen Gasphasenabscheidung mit deutlich tieferen Quellentemperaturen zu arbeiten als bei den physikalischen Verdampfungsverfahren.

Die Stabilität von CuGaSe_2 , Cu_2Se und Ga_2Se_3 gegenüber Jod kann an der Menge ungebundenen Jods im thermodynamischen Gleichgewicht abgelesen werden. Im Fall der $\text{Cu}_2\text{Se-I}_2$ -Reaktion reagiert bei 900 K nur etwa 5% des eingebrachten Jods zu Kupferjodiden (CuI , $(\text{CuI})_3$), während der Rest elementar (I) oder molekular (I_2) vorliegt; beim Ga_2Se_3 liegt diese Zahl bei 78% und bei CuGaSe_2 bei 65% . Mit wachsender Temperatur nimmt die Bildung der Metalljodide zu und der Anteil ungebundenen Jods geht zurück. In Kapitel 3.2 wird die Temperaturabhängigkeit entsprechender Reaktionen systematisch untersucht, um die Eignung verschiedener Stoffkombinationen für das HCVD-Verfahren zu prüfen. Im folgenden Kapitel wird zunächst geprüft, ob die theoretisch erwarteten Gasspezies bei der Reaktion von CuGaSe_2 und I_2 experimentell beobachtet werden können.

2.5 Nachweis der Gasspezies

Zur experimentellen Verifizierung der Ergebnisse des letzten Kapitels wurden massenspektroskopische Untersuchungen an einem System vorgenommen, dessen Zustand nur geringfügig vom Gleichgewichtszustand abwich. Für die Messung wurde ein System aufgebaut, das dem Prinzip der Knudsenzelle folgte [70]: Aus einer abgeschlossenen Kammer wurde über ein feines Leck ein Molekularstrahl in eine Vakuumkammer eingekoppelt, in der das Restgas mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) charakterisiert werden konnte. Die Knudsenmethode zeichnet die Möglichkeit aus, eine Hochvakuummessung an einem Niederdrucksystem vornehmen zu können und das untersuchte Gleichgewichtssystem nur minimal zu stören.

Das Probenmaterial wurde in einem Quarzrohr untergebracht, das in der Mitte eine Zwischenwand mit einer 20 μm großen Düse besaß. Die leere Seite der Ampulle wurde gasdicht mit der Meßkammer verbunden, die Materialseite mit einem zusätzlichen beweglichen Pumpstand. Nach dem Evakuieren beider Kammern wurde die Materialseite durch Einschmelzen eines Quarzzylinders verschlossen und die transportable Pumpe entfernt. Abschließend wurde über die an der Vakuumkammer hängende Ampullenkammer ein Rohrofen geschoben (Abbildung 10).

Die unterschiedlichen Gase in der Vakuumkammer wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer der Firma Baltzers charakterisiert. Im Spektrometer wurden die durch die Eintrittsöffnung eintretenden Moleküle durch Elektronenbeschuß ionisiert, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und in einen Quadrupolmassenfilter eingespeist. Dafür wurde ein Ionisierungsstrom von 1 mA und eine Beschleunigungsspannung von 70 eV eingesetzt. Im Quadrupolmassenfilter liefert die Überlagerung einer Gleich- und einer Wechselfspannung an vier, über Kreuz verbundenen Elektroden ein inhomogenes Hochfrequenzfeld und ein überlagertes Gleichfeld. Der Ionenstrahl durchläuft den Filter nur dann unabgelenkt, wenn ein definierter Zusammenhang zwischen dem Quotienten aus Teilchenmasse und Ladung m/q , der Frequenz und den Spannungsamplituden besteht. Durch Variation der Spannungsamplituden kann ein Massenspektrum aufgenommen werden, das über m/q aufgetragen wird.

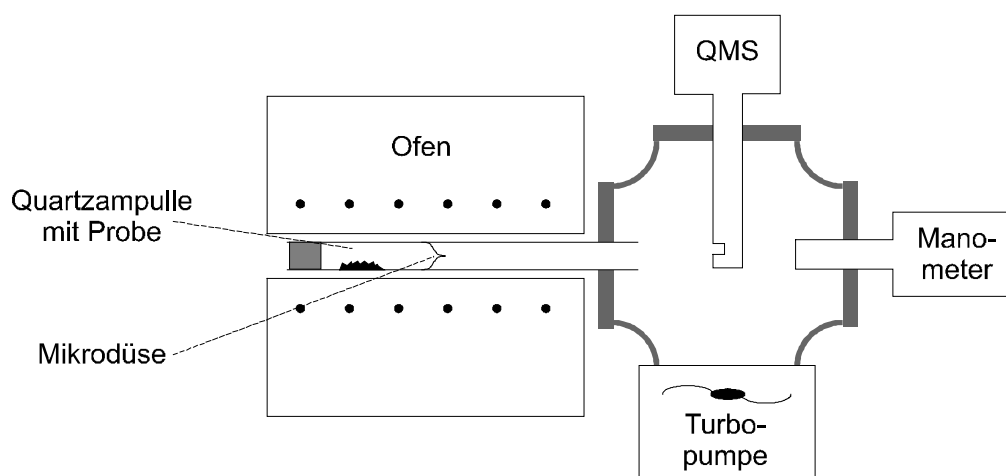


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des massenspektroskopischen Analysensystems (QMS: Quadrupolmassenspektrometer).

Die Leckrate der Ampullenkammer in Richtung der QMS-Kammer wurde für einen vergleichbaren Aufbau experimentell bestimmt und verhielt sich näherungsweise proportional zum Druck in der Ampulle [71]. In Übereinstimmung dazu ergibt die Berechnung auf Grundlage der kinetischen Gastheorie, daß für die Effusionsrate v und den Druck in der Knudsenzelle p der Zusammenhang

$$v = \frac{1}{4} \frac{pv}{kT} \quad [v] = \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^2\text{s}} \quad \text{Gleichung 12}$$

gilt, wobei v die mittlere Teilchengeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur bezeichnet [72]. Wird davon ausgegangen, daß das Leck der Ampullenkammer so klein ist, daß der Druck p durch den Gasabfluß kaum gestört wird, repräsentiert der Molekularstrahl das Gleichgewichtssystem, und es kann aus der Temperaturabhängigkeit der Effusionsrate abgeleitet werden, wie sich der Gleichgewichtszustand mit der Temperatur verändert.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an polykristallinem CuGaSe_2 durchgeführt, das Weiß auf dem Weg einer Schmelzsynthese hergestellt hatte [21] und im Rahmen der Nachweisgrenzen der Röntgenbeugung als einphasig bezeichnet werden konnte. Vor dem Einsatz wurde der synthetisierte Stoff mit einer Kugelmühle pulverisiert.

Zur Untersuchung des Verhaltens von CuGaSe_2 beim Erhitzen auf mittlere Temperaturen (400 - 700 °C) wurde das Material in eine Ampulle gesetzt, bei der auf die Zwischenwand mit der Mikrodüse verzichtet wurde. Beim Einsatz der Mikrodüse hätten wegen der hohen Stabilität von CuGaSe_2 in diesem Temperaturbereich keine Signale im Spektrometer aufgelöst werden können. Die Messung konnte daher nur dem Nachweis der verdampften Spezies dienen, und Gleichung 12 konnte nicht angewandt werden.

Im kalten Zustand lieferte die CuGaSe_2 -Probe erwartungsgemäß kein Signal im Massenspektrometer. Beim Aufheizen der Quarzampulle zeigten sich bei etwa 300 °C Signale ($1 \cdot 10^{-13}$) im Bereich von $m/q = 160 \text{ amu/e}$, die aufgrund der selentypischen Isotopenverteilung auf Se_2^+ zurückgeführt werden konnten. Die Signale verloren schnell an Intensität, so daß davon ausgegangen wird, daß es sich um unreaktierte Selenreste aus der Synthese handelte, die beim ersten Erhitzen verdampften. Beim Erhöhen der Ampullentemperatur auf 700 °C nahmen die Signale der Selenionen wieder zu.

In Abbildung 11 sind dem bei 450 °C aufgenommenen Spektrum die theoretischen Massenspektren von Se^+ , Se_2^+ , Ga^+ , Ga_2^+ und Ga_2Se^+ gegenübergestellt, wie sie aus den Isotopenverteilungen der Elemente berechnet werden können [73]. Aus der Übereinstimmung der gemessenen Signale mit denen des Se^+ und Se_2^+ ist zu schließen, daß CuGaSe_2 bei 450 °C geringe Mengen von Se und Se_2 gasförmig abgibt; Gallium- oder Kupferverbindungen hingegen konnten bis zu einer Probertemperatur von 700 °C nicht nachgewiesen werden.

Das Meßergebnis bei Temperaturen bis 700 °C steht im Widerspruch zur thermodynamischen Rechnung (Abbildung 9), nach der die Abgabe von Selen mit der Abgabe von Gallium hätte verbunden sein müssen. Die Abweichung kann mit der strukturellen Toleranz der ternären Verbindung erklärt werden (Abbildung 2), die beim Erhitzen Selen abgibt und Gitterleerstellen bildet, die die Struktur unangetastet lassen. Solche Effekte berücksichtigt die Gleichgewichtsrechnung nicht.

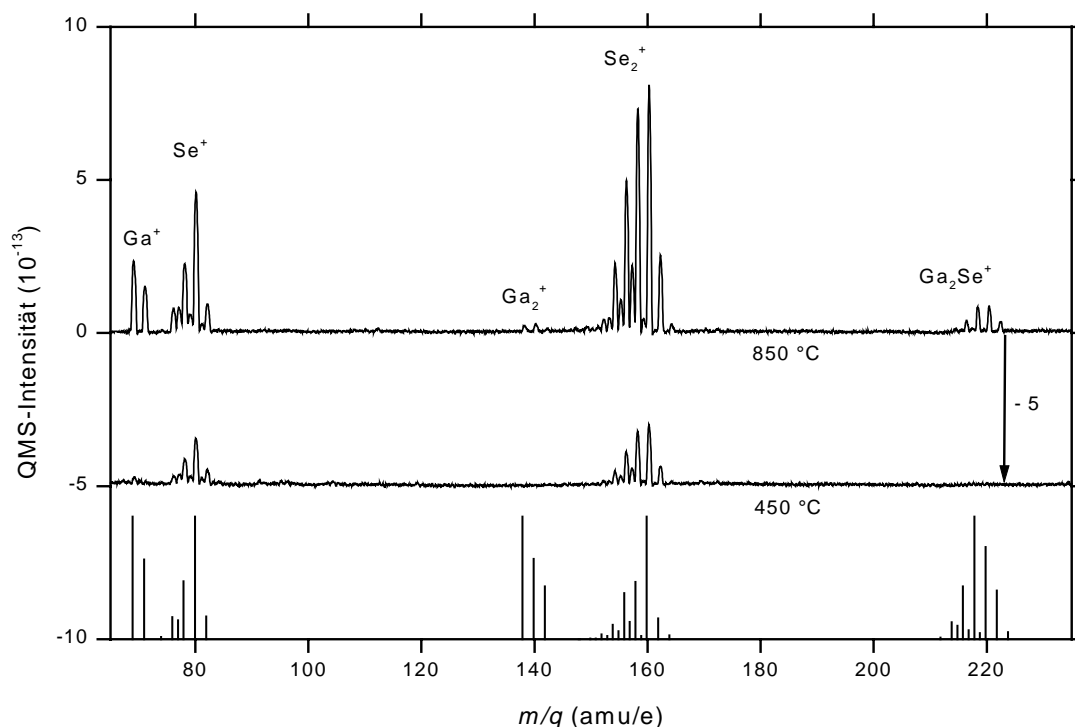
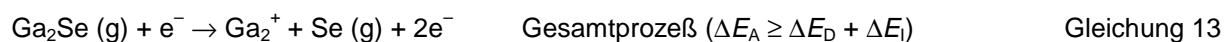
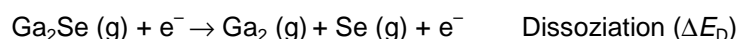


Abbildung 11: Massenspektrum von CuGaSe_2 unter Vakuumbedingungen bei zwei Temperaturen im Vergleich zur Isotopenverteilung der angegebenen Ionen.

In Übereinstimmung zur Rechnung traten bei 850 °C galliumhaltige Ionen auf: Wie nach Gleichung 8 zu erwarten konnten Ga_2Se^+ und Se_2^+ nachgewiesen werden, fehlten jedoch Signale von Kupferverbindungen im Massenspektrum. Die zusätzlich beobachteten Ga^+ - und Ga_2^+ -Signale können aus der Fragmentierung von Ga_2Se -Molekülen nach dem folgenden Prozeß resultieren:



Die für diesen Prozeß notwendige Aktivierungsenergie ΔE_A setzt sich aus der Dissoziations-, der Ionisierungs- und zusätzlicher Anregungsenergie zusammen. Wird massenspektroskopisch untersucht, wie die Ionenintensität von der Elektronenenergie abhängt, kann zwischen einfacher Ionisierung und Fragmentierung unterschieden werden und können die verschiedenen Energiebeiträge bestimmt werden [73]. Diese Aufgabe ist um so komplexer je größer die beteiligten Moleküle und die Zahl der möglichen Fragmentierungsprozesse sind. Eine solche Analyse ist außerdem notwendig, wenn die Massenspektren quantitativ ausgewertet werden sollen, um Partialdruckverteilungen zu bestimmen.

Für viele Elemente und Verbindungen sind die Ionisierungs- und Dissoziationsenergien bekannt. Die Untersuchungen am Cu-Ga-Se-I-System sind jedoch lückenhaft. Eigene Messungen wurden nicht durchgeführt, da die qualitative Auswertung der Massenspektren das Untersuchungsziel hinreichend erfüllte, die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung experimentell zu untermauern. Die Rück-

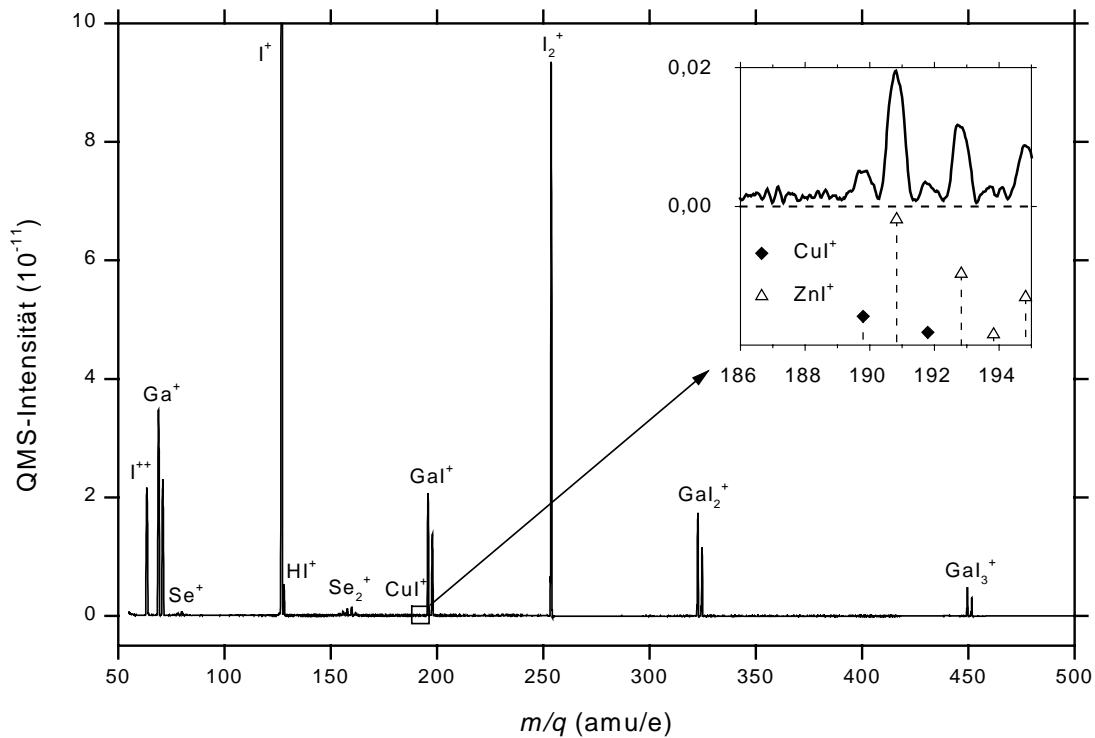


Abbildung 12: Massenspektrum des Molekularstrahls einer mit CuGaSe_2 und I_2 gefüllten Knudsenzelle bei 610 °C . Einfügung: Ausschnittsvergrößerung mit Isotopenverteilung von CuI und ZnI (ZnI artefaktisch).

führung der Ga^+ - und Ga^{2+} -Signale auf die Fragmentierung von Ga_2Se erscheint jedoch in Anbetracht der Ergebnisse anderer Autoren gerechtfertigt, die in vergleichbaren Untersuchungen an Chalkopyriten die Abgabe von In_2S beziehungsweise Ga_2Se feststellten und das Auftreten der elementaren Metalle ausschlossen [50,74]. Die massenspektroskopische Messung bei 850 °C stimmt demnach mit der thermodynamischen Rechnung qualitativ überein.

Die chemische Verflüchtigung von CuGaSe_2 wurde untersucht, indem die Knudsenzelle eingesetzt wurde und die Ampullenkammer mit CuGaSe_2 -Pulver und einigen Jodkristallen gefüllt wurde. Anschließend wurde die Probe stufenweise erhitzt, wodurch das Jod verdampfen und mit dem festen CuGaSe_2 reagieren konnte. Die Massenspektren dieser Messung wurden dominiert von den Ionen des molekularen und elementaren Jods, zeigten aber zusätzlich Signale von Halogenid- und Selenionen mit den zu erwartenden Isotopenverteilungen. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich ($110\text{ °C} - 610\text{ °C}$) wurden Galliumjodidionen nachgewiesen. Abbildung 12 zeigt das Spektrum, das bei maximaler Temperatur aufgenommen wurde und die größten Signalintensitäten lieferte.

Neben den thermodynamisch zu erwartenden GaI_3^+ -Ionen (Abbildung 9) sind im Massenspektrum GaI_2^+ -, GaI^+ - und Ga^+ -Ionen zu beobachten, die aus der Fragmentierung von GaI_3 -Molekülen resultieren können. Dafür spricht die kontinuierliche Abnahme der Intensitäten zu den niedrigen Massen, wie sie bei hoher Ionisierungsenergie zu erwarten ist. Außerdem zeigt Abbildung 13 für die verschiedenen Galliumjodidionen, daß sich die Maximalwerte der jeweils stärksten Isotope beim schrittweise Erhitzen nahezu analog entwickeln. Wären die GaI^+ -Ionen auf Galliummonoiodid GaI zurückzuführen, müßten sich die Kurven wegen der verschiedenen Bildungsenthalpie von GaI und GaI_3 unterscheiden.

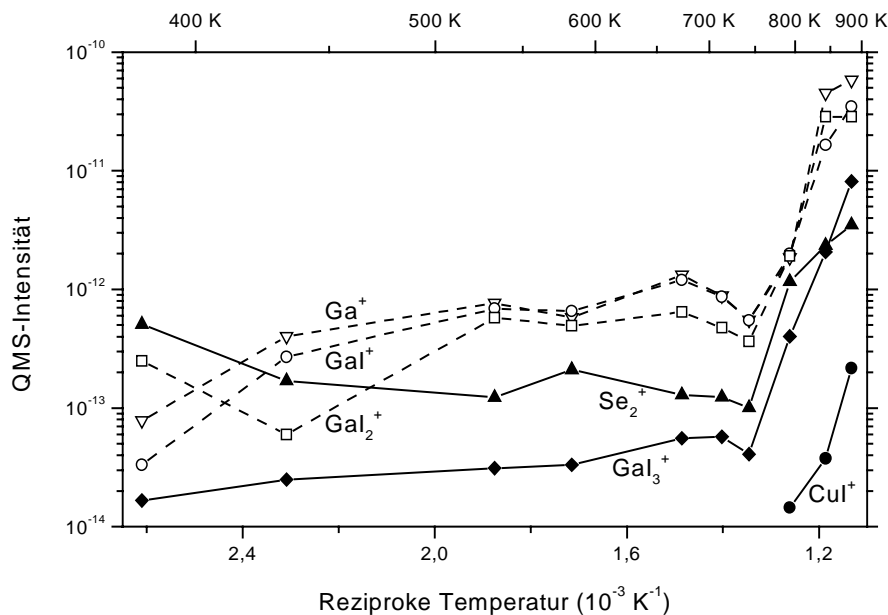


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit ausgewählter Signale aus Abbildung 12 (Summierte Isotopenintensitäten).

Kupferhalogenide konnten bei einer Proben­temperatur von 570 °C in Form der thermodynamisch erwarteten CuI^+ -Ionen nachgewiesen werden. Die ebenfalls beobachteten ZnI^+ -Ionen sind auf die Reaktion des Jods mit einer Messingkomponente der Vakuumkammer zurückzuführen. Das Fehlen von Kupfersignalen bei tieferen Temperaturen kann mit den hohen Massenzahlen der in diesem Bereich erwarteten $(\text{CuI})_3$ -Moleküle zu erklären sein, die außerhalb des Meßbereichs des Spektrometers liegen. Andererseits zeigten massenspektroskopische Messungen anderer Autoren, daß beim Auftreten der komplexen Kupferhalogenide Fragmente mit kleinerer Masse nachgewiesen werden können [75,76], die jedoch nicht festgestellt wurden. Daher ist davon auszugehen, daß der Partialdruck der Kupferverbindungen im Temperaturbereich unter 570 °C unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers liegt.

Quantitativ kann die Messung wegen der fehlenden Angaben zu den Ionisierungs- und Dissoziationsenergien (s.o.) nur grob bewertet werden: Aus der Theorie folgt, daß bei 610 °C das Verhältnis der Atommengen von Kupfer, Gallium und Selen in der Gasphase 5:65:100 beträgt. Massenspektroskopisch bestätigt sich das Ergebnis in der geringen Intensität der CuI^+ -Ionen, die um zwei Größenordnungen unter der der Galliumjodide liegt.

Die in Abbildung 13 dargestellte Temperaturabhängigkeit der QMS-Signale kann mit der thermodynamischen Rechnung (Abbildung 13) nicht verglichen werden, da die thermodynamische Rechnung von konstanten Druckbedingungen ausgeht. Diese Annahme trifft bei der Knudsenzelle nur zu, wenn der Partialdruck der Gase, die beim Aufheizen freigesetzt werden, den Gesamtdruck des Systems nur in vernachlässigbarer Weise erhöht. Diese Voraussetzung ist verletzt, da das in die Knudsenzelle eingebrachte Jod bei 184 °C siedet und den Druck in der Zelle um einige Größenordnungen ansteigen läßt. Dadurch ändert sich nicht nur die Reaktionsbedingungen in der Zelle, sondern steigt proportional auch die Effusionsrate der Zelle (Gleichung 12). Massenspektroskopisch wird daher ein im Vergleich zur Theorie überhöhter Wert gemessen. Da die untersuchten Reaktionen außerdem druckabhängig sind, macht außerdem der durch die Gasemission allmählich sinkende Gesamtdruck den Vergleich mit

der Rechnung unmöglich. So reduziert die Bildung von GaI_3 aus CuGaSe_2 und I_2 die Teilchenzahl der gasförmigen Verbindungen und nimmt bei steigendem Druck zu; die Freisetzung von Se_2 hingegen sinkt bei wachsendem Druck.

Der Temperaturbereich von etwa 400 – 450 °C besitzt aber weitgehend unabhängig vom Druck eine besondere Bedeutung im $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ -System: Die chemische Reaktion führt unterhalb des Intervalls zur Bildung von festem Kupferjodid (CuI), während Kupferjodid oberhalb dieser Schwelle sublimiert [49]. Das kann den erst bei 570 °C einsetzenden massenspektroskopischen Nachweis der CuI^+ -Ionen und den starken Anstieg der massenspektroskopischen Signalstärken bei 480 °C erklären.

Beim Vergleich des Massenspektrums von reinem CuGaSe_2 mit dem von CuGaSe_2 und I_2 wird deutlich, daß die Sublimation von CuGaSe_2 zu Intensitäten der gasförmigen Spezies Ga_2Se und Se_2 führt, die zwei Größenordnungen unter den Intensitäten der Halogenide liegt, die aus der chemischen Reaktion mit Jod resultieren. Die Diskrepanz ist um so bemerkenswerter als bei der Messung an CuGaSe_2 auf die intensitätsreduzierende Mikrodüse verzichtet wurde und die Temperatur der Sublimation 200 K höher lag. Dieses Ergebnis bestätigt die thermodynamisch erwartete, geringe Bedeutung der thermischen Sublimation im $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ -System und den chemischen Charakter der Verflüchtigung von CuGaSe_2 durch Jod bei Temperaturen bis 850 °C.